

Gitteröffnung durch reduktive kovalente Volumen-Funktionalisierung von schwarzem Phosphor

Stefan Wild, Michael Fickert, Aleksandra Mitrovic, Vicent Lloret, Christian Neiss, José Alejandro Vidal-Moya, Miguel Ángel Rivero-Crespo, Antonio Leyva-Pérez, Katharina Werbach, Herwig Peterlik, Mathias Grabau, Haiko Wittkämper, Christian Papp, Hans-Peter Steinrück, Thomas Pichler, Andreas Görling, Frank Hauke, Gonzalo Abellán* und Andreas Hirsch*

Abstract: Eine chemisch-reduktive Volumen-Funktionalisierung von dünnlagigem schwarzem Phosphor (BP) wurde unter Verwendung von BP-Interkalationsverbindungen entwickelt. Durch effektive reduktive Aktivierung wurde die kovalente Funktionalisierung des geladenen BP mit Alkylhalogeniden erreicht. Die kovalente Funktionalisierung wurde umfassend mit mehreren spektroskopischen Methoden sowie DFT-Rechnungen nachgewiesen; es liegt ein höherer Funktionalisierungsgrad als bei neutralen Funktionalisierungsreaktionen vor.

Seit 2014 hat der zweidimensionale (2D) schwarze Phosphor (BP) wegen seiner hohen p-Typ-Ladungsträgermobilität und seiner modifizierbaren, direkten Bandlücke große Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[1–9] Im Unterschied zu Graphen besteht BP aus gewellten Schichten, die ausschließlich aus einem 2D- σ -System gebildet werden und in denen jedes P-Atom ein freies Elektronenpaar aufweist. Während seine bemerkenswerten physikalischen und Materialeigenschaften bereits intensiv untersucht wurden, bleibt seine Chemie nahezu unerforscht.^[10–12] Mittlerweile wurde eine erste Reihe von Vorschriften zur nicht-kovalenten Funktionalisierung veröffentlicht, die hauptsächlich darauf abzielen, die Instabilität von BP gegen Wasser und Sauerstoff zu verbessern.^[13–17] Abgesehen von diesen Ansätzen gilt die kovalente

Funktionalisierung der Oberfläche als eines der vielversprechendsten Konzepte zur Modifizierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von 2D-Nanomaterialien.^[18,19] In diesem Sinne wurden bisher nur wenige Arbeiten, wie die Funktionalisierung einzelner Flocken mit Diazoniumsalzen^[20] oder die nasschemische Funktionalisierung von zuvor hergestellten Flocken mit Nukleophilen^[21–23] sowie mit freien Kohlenstoffradikalen,^[24] publiziert. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der niedrigen Reaktivität von neutralem BP bei diesen Reaktionen. In diesem Zusammenhang wird die direkte kovalente Funktionalisierung oftmals verhindert, da die BP-Schichten durch eine hohe Van-der-Waals-Energie zusammengehalten werden. Aus diesem Grund muss eine effektive nasschemische Funktionalisierungssequenz erst noch gefunden werden. Eine eindeutige Bestimmung der kovalenten Bindung und ihres Einflusses auf die chemische Struktur der BP-Schichten ist zudem zur systematischen Untersuchung der Reaktivität von BP erforderlich.


Wir haben uns die bekannte reduktive Graphenchemie, die auf der Verwendung von Graphit-Interkalationsverbindungen (GICs) beruht, zunutze gemacht.^[18,25–27] Als ersten Erfolg in dieser Richtung haben wir 2017 die Herstellung von BP-Interkalationsverbindungen (BPICs) mit Alkalimetallen (K und Na) beschrieben.^[28] Dies ebnet den Weg zur Erforschung der reduktiven Route basierend auf der Nutzung von


[*] S. Wild, M. Fickert, Dr. A. Mitrovic, V. Lloret, Dr. F. Hauke, Dr. G. Abellán, Prof. A. Hirsch
Lehrstuhl für Organische Chemie II und Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik (ZMP)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Nikolaus-Fiebiger Straße 10, 91058 Erlangen (Deutschland)
und
Dr.-Mack Straße 81, 90762 Fürth (Deutschland)
E-Mail: gonzalo.abellan@fau.de
andreas.hirsch@fau.de

Dr. C. Neiss, Prof. A. Görling
Lehrstuhl für Theoretische Chemie und Interdisziplinäres Center für Molekulare Materialien (ICMM)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)

Dr. J. A. Vidal-Moya, M. Á. Rivero-Crespo, Dr. A. Leyva-Pérez
Instituto de Tecnología Química
Universidad Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia (Spanien)

K. Werbach, Prof. H. Peterlik, Prof. T. Pichler
Physikalische Fakultät, Universität Wien
Strudlhofgasse 4, 1090 Wien (Österreich)
M. Grabau, H. Wittkämper, Dr. C. Papp, Prof. Dr. H.-P. Steinrück
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, FAU
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
Dr. G. Abellán
Instituto de Ciencia Molecular (ICMol)
Universidad de Valencia
Catedrático José Beltrán 2, 46980, Paterna, Valencia (Spanien)

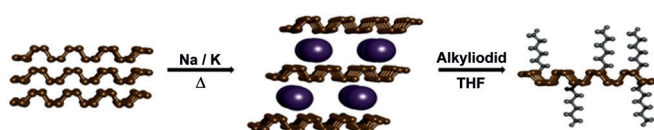
 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) einiger Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201811181> zu finden.

 © 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

negativ geladenen BP-ite-Nanoschichten und Elektrophilen (E) als kovalenten Reaktionspartnern.

Hier liefern wir den ersten echten Beweis für die kovalente Modifizierung von BP mit Alkylhalogeniden unter Verwendung mehrerer Charakterisierungstechniken. Außerdem wurden Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen durchgeführt, um unsere Befunde zu erklären und um ein besseres Verständnis der kovalenten Derivatisierung von BP zu erlangen. Diese umfassende Studie offenbart zum ersten Mal eine Öffnung des BP-Gitters. Dieses charakteristische Phänomen ist im Falle von Graphen bisher unbekannt, kann aber in der reduktiven Chemie des Phosphors im Extremfall sogar zur Bildung von K_3P führen, wenn alle P-P-Bindungen brechen.^[28]

Zuerst haben wir die Reaktion einer Interkalationsverbindung von BP mit Kalium während der Addition eines elektrophilen Funktionalisierungsreagens (Schema 1) in situ



Schema 1. Allgemeiner Reaktionsverlauf der reduktiven kovalenten Funktionalisierung von BP. Reiner BP wird unter kontrolliertem Erhitzen mit einem Alkalimetall im festen Zustand interkaliert, und daraufhin wird die aktivierte BPIC in THF dispergiert und mit einem elektrophilen Reaktionspartner versetzt.

mit Raman-Spektroskopie verfolgt.^[28] Dafür haben wir im Ultrahochvakuum (UHV) langsam Iodhexan auf die davor synthetisierte BPIC KP_6 gedampft und währenddessen kontinuierlich Raman-Spektren aufgenommen, um den Verlauf des Funktionalisierungsprozesses in situ zu überwachen. Der schwarze Phosphor wurde in einer Glove-Box unter Argon interkaliert und in eine UHV-Reaktionskammer transferiert (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung SI 1). Wie in Abbildung 1a dargestellt und in Grau zusätzlich hervorgehoben, ist eine Serie neuer definierter Raman-Peaks unter 400 cm^{-1} gleichzeitig mit einer zunehmenden Menge des verdampfenden Elektrophils Iodhexan erkennbar. Im Speziellen sind ein spitzer Peak bei 145 cm^{-1} , eine breite Schulter um 210 cm^{-1} sowie zwei weitere Banden zwischen 270 und 320 cm^{-1} sowie ein kleiner Peak zwischen dem A_g^1 - und B_{2g} -Peak bei 405 cm^{-1} klar erkennbar, was die Vermutung der Modifizierung des 2D-BP-Gitters und die Entstehung einer P-C-Bindung bestärkt.

Wir haben DFT-Rechnungen durchgeführt, die die kovalente Bindung einer Methylgruppe an BP simulieren und die erwarteten Raman-Spektren vorhersagen. Dabei verwendeten wir eine 4×3 -Superzelle von BP mit einer gebundenen Methylgruppe. Des Weiteren haben wir dabei mehrere Bindungsmotive berücksichtigt, darunter die Entstehung positiv geladener Phosphoniumsalze, der Einfluss von K und I, der Funktionalisierungsgrad und die monotope/antaratopische Funktionalisierung. Interessanterweise weisen die resultierenden Strukturen, nachdem eine vollständige Geometrie-Relaxation zugelassen wurde, immer ein lokalisiertes

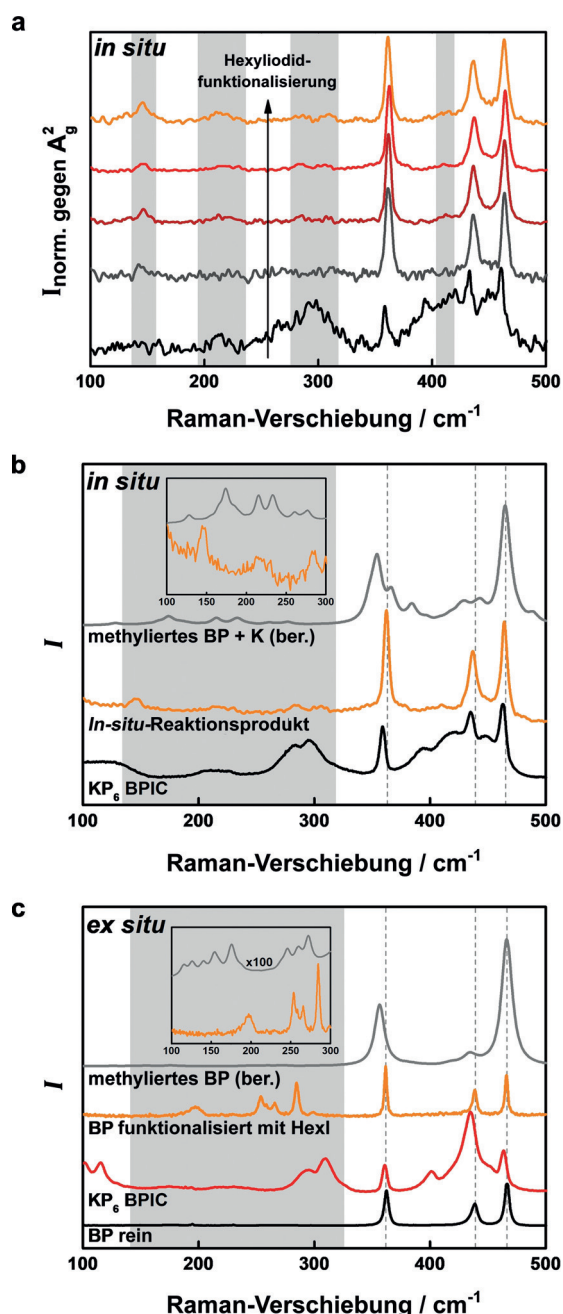
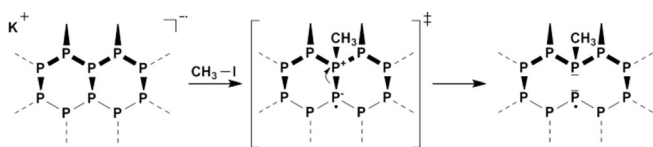


Abbildung 1. a) Reaktion von Iodhexan mit KP_6 , verfolgt mittels In-situ-Raman-Spektroskopie unter Verwendung der Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 633\text{ nm}$. Mit zunehmender Menge an Iodhexan treten neue Raman-Banden bei 145, 210, zwischen 260 und 285 sowie bei 410 cm^{-1} auf. b) Berechnetes Raman-Spektrum einer mit Kalium gesättigten, methylierten BP-Monolage. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung der Region unter 300 cm^{-1} zum besseren Vergleich. Das berechnete Spektrum wurde um 15 cm^{-1} verschoben. c) Gemittelte Raman-Spektren, die den Reaktionsverlauf der kovalenten Funktionalisierung ex situ zeigen. Das berechnete Raman-Spektrum einer BP-Monolage mit einer gebundenen Methylgruppe ist ebenfalls abgebildet. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung der Region unter 300 cm^{-1} zum besseren Vergleich. Das berechnete Spektrum wurde um 12 cm^{-1} verschoben.

ungepaartes Elektron wie auch eine von 2.26 auf 2.83 \AA verlängerte P-P-Bindung neben der P-C-Bindung auf, was einer



Schema 2. Gitteröffnung von BP bei der kovalenten Modifizierung mit Iodmethan: vorgeschlagener Reaktionsmechanismus auf Basis von DFT-Rechnungen.

Öffnung des BP-Gitters gleichkommt (Schema 2, Abbildung SI 2). Da diese resultierende Radikalspezies voraussichtlich hochreaktiv ist, haben wir auch eine Sättigung durch Iod oder Kalium in Betracht gezogen, welche die Spinpolarisierung (den Radikalcharakter) der methylierten BP-Monolage (Abbildung SI 3) entfernen würde. Abbildung 1b zeigt die berechneten Raman-Spektren einer methylierten BP-Monolage in Gegenwart von Kalium (weitere Rechnungen siehe Abbildungen SI 4–6). Dabei wird berücksichtigt, dass die Gas-Feststoff-Reaktion im In-situ-Experiment nicht abgebrochen wurde, wodurch das Kalium definitiv im resultierenden Produkt verbleibt. Laut unseren Rechnungen sind die Intensitäten – besonders der Banden im niedrigen Wellenlängenbereich – stark abhängig vom Funktionalisierungsgrad, von Ladungen sowie von der Präsenz von Gegenionen (Abbildungen SI 10, SI 4–6). Insofern stimmt das berechnete Raman-Spektrum der methylierten BP-Monolage, die mit Kalium gesättigt ist, gut mit unseren experimentellen Befunden überein (zur Korrektur der systematisch zu niedrigen Frequenzen wurden die kalkulierten Raman-Spektren so verschoben, dass sie mit der experimentellen A_g^2 -Bande bei 467 cm^{-1} übereinstimmen).

Darüber hinaus haben wir die gleichen Ergebnisse bei der Verwendung von Na- anstelle von K-BPICs erhalten (Abbildung SI 7). Dies steht im klaren Gegensatz zur GIC-Chemie, bei der die Interkalation von Na nicht erreicht werden kann, ohne $\text{Na}^+(\text{G}_x)_y$ -Komplexe zu verwenden, wobei G lineare Ethylenglycoldimethylether-Homologe („glymes“) bezeichnet.^[29]

Im nächsten Schritt konzentrierten wir uns auf die reduktive Volumen-Funktionalisierung von BP unter Verwendung eines nasschemischen Ansatzes.^[18,30] Dazu wurde reiner BP mit Natrium oder Kalium interkaliert, um die jeweilige BPIC (NaP_6 oder KP_6) zu erhalten, die im Anschluss mittels Ultraschallbehandlung in gereinigtem THF (Tetrahydrofuran) dispergiert und danach mit dem Alkylhalogenid versetzt wurde (Schema 1).

Nach Filtration der Dispersion in der Glove-Box wurde das Reaktionsprodukt in Form eines dunklen, grauen Feststoffpulvers erhalten. Statistische Raman-Spektroskopie (SRS) zeigte das Auftreten einer neuen Bande bei 145 cm^{-1} , die auch beim In-situ-Experiment beobachtet wurde, sowie neue Raman-Modi im Bereich von 250 bis 300 cm^{-1} unter Verwendung einer Anregungswellenlänge von 633 nm (Abbildung 1c). Auch unsere Berechnungen von methylierten BP-Schichten reproduzieren Raman-Banden unter 300 cm^{-1} , deren Intensität und Position allerdings stark vom Funktionalisierungsgrad sowie von der möglichen Präsenz von Gegenionen abhängt. In Abbildung 1c ist das berechnete

Raman-Spektrum einer methylierten BP-Monolage zu sehen.

Man könnte erwarten, dass die elektrophile Umsetzung von BP mit Iodhexan in der Bildung von 2D-BP-Phosphoniumspezies resultiert, wobei methylierte P-Atome eine positive Formalladung tragen und dabei in ein ansonsten intaktes hexagonales P-Gitter eingebettet sind. Allerdings lassen unsere DFT-Rechnungen auf das Brechen einer P-P-Bindung schließen (Schema 2). Nach den Berechnungen erhält man eine Phosphoniumspezies nur, wenn auf der BP-Schicht zuvor eine positive Ladung eingefügt wurde. In diesem Fall würde ein charakteristisches Raman-Signal bei 315 cm^{-1} (Abbildung SI 6) auftreten, das in unseren experimentellen Daten aber nicht vorhanden ist. Um die Eignung unserer DFT-Rechnungen weiter zu unterstreichen, haben wir die Funktionalisierungsreaktion auch mit Iodmethan durchgeführt, womit eine relativ gute Übereinstimmung mit den Rechnungen erzielt wurde (Abbildungen SI 5 und 8). Auf Basis unserer Rechnungen gehen wir davon aus, dass diese unterschiedlichen Banden mit Gitter-Schwingungen innerhalb einer BP-Schicht zusammenhängen (siehe Videos).

Zudem können die Banden bei 195 und 230 cm^{-1} mit der turbostratischen Anordnung individueller Schichten oder Randphononen im BP-Gitter assoziiert werden und treten sogar in Messungen von reinem BP auf.^[31,13] Wir haben die Reaktion sowohl mit Na- und K-BPICs als auch mit Iodmethan und Iodhexan getestet. Die gemittelten Raman-Spektren (aus über 50 Einzelspektren) weisen dabei immer wieder die gleichen Banden bei ca. 145 , 217 und 308 cm^{-1} auf, womit die Funktionalisierungsreaktion von BP und die Homogenität der Proben bestätigt werden können (Abbildungen SI 8 und 11). Eine Veränderung der Anregungswellenlänge (532 oder 633 nm) beeinflusst lediglich geringfügig die relative Intensität der neuen Modi (SI 9). Die Kristallinität der methylierten Probe wurde ebenfalls mittels Röntgenbeugung untersucht (experimentelle Details siehe Abbildung SI 12). Die Befunde können mithilfe eines Modells aus einigen getrennten Ebenen beschrieben werden, in dem die Symmetrie entlang der *b*-Achse – die Kristallstruktur von BP besteht aus gewellten Atomschichten, die entlang der kristallographischen *b*-Achse gestapelt sind – verloren gegangen ist, womit die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie untermauert werden.

Um zusätzliche Informationen über die chemische Zusammensetzung der kovalent gebundenen Addenden zu erhalten, wurden TG-MS-Messungen durchgeführt. Abbildung 2a (und Abbildung SI 13) stellt den Massenverlust der kovalent modifizierten BP-Probe während des Erhitzens bis zu 600°C dar. Dieser zeigt drei interessante Merkmale: zunächst die beiden Stufen zwischen 100 und 300°C , die auf die Abtrennung der Hexylkette vom BP-Gitter zurückzuführen sind ($m/z = 85$ und die üblichen zugehörigen Massenfragmente $m/z = 56$ und 41). Die unterschiedlichen Temperaturen können dabei durch verschiedene Bindungsmotive erklärt werden – Atome in der Basalebene (Zick-Zack- und Sesselkonfiguration), in kantennahen Positionen oder an den Rändern.^[32] Das dritte Merkmal besteht in einem darauffolgenden, abrupten Massenverlust ab 400°C infolge der kompletten Zersetzung des BP zu P_4 und P_4 -basierten Clustern ($m/z = 31$, 62 , 93 und 124). Gegenüber der Zersetzungstem-

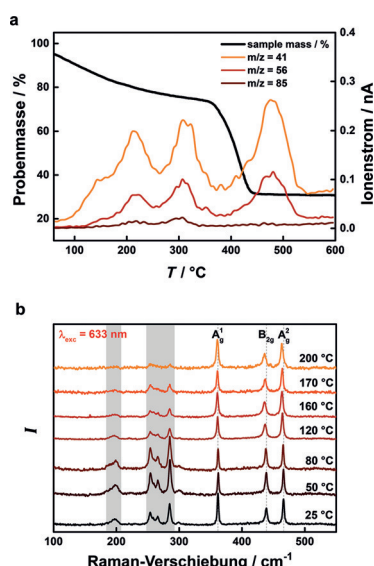


Abbildung 2. a) TG-MS zeigt einen signifikanten Massenverlust unter 200 °C, der mit der Abtrennung der kovalent gebundenen Hexylgruppen korreliert, bevor sich das BP-Gitter zu P_4 bei Temperaturen über 400 °C zersetzt. Die MS-Daten zeigen die charakteristischen Massenfragmente der Hexylgruppen mit $m/z = 85$, 56 und 41. b) Temperaturabhängige Raman-Spektroskopie. Das Verschwinden der Raman-Banden unter 300 cm^{-1} bei Temperaturen über 170 °C ist auf die Defunktionalisierung von BP zurückzuführen, die die Reversibilität der Reaktion belegt.

peratur von reinem BP, der unter den gleichen Bedingungen, aber ohne kovalente Modifizierung vermessen wurde, verschiebt sich die Zersetzungstemperatur von ca. 330 auf 360 °C. Dadurch wird die Erhöhung der thermischen Stabilität unterstrichen (Abbildung SI 14). Außerdem wurden weder Iodhexan ($m/z = 212$), I_2 ($m/z = 254$) noch sein monatomares Äquivalent ($m/z = 127$) detektiert (Abbildung SI 13). Aufgrund dieser Beobachtung kann angenommen werden, dass sich aus der Abgangsgruppe Iodid und Kalium das Nebenprodukt KI bildet, das einen Schmelzpunkt von 723 °C aufweist und daher nicht in der Messung detektiert werden kann. Tatsächlich beträgt die Restmasse der funktionalisierten Probe ca. 30 %. Dies ist zurückzuführen auf KI, das während der Aufarbeitung (siehe unten) schlecht in THF löslich ist, und auf die thermische Bildung von graphitischem Kohlenstoff aus den Addenden (Abbildung SI 15). Diese Vermutungen können durch das Herauslösen von KI in wässriger Silbernitratlösung sowie das Vorhandensein von Benzol-Massenfragmenten, die typischerweise mit dem Abbau von Nanokohlenstoffen verbunden sind, bestätigt werden.^[30] Der Massenverlust bei etwa 480 °C kann mit zwischen den Schichten eingeschlossenen Alkylresten, der Bildung von P-basierten Nanoformen (Nanobändern) oder clusterartigen Verbindungen zusammenhängen.

Des Weiteren wurde, um die kovalente Bindung der Alkylketten zu demonstrieren und die Reversibilität der Funktionalisierungsreaktion zu untersuchen, eine Temperaturabhängige SRS-Analyse durchgeführt. Von den auf Si/SiO_2 -Substraten aufgetragenen funktionalisierten BP-Flocken wurden Raman-Karten gemessen, während die Temperatur

von 20 auf 220 °C erhöht wurde (Abbildungen 2 b und SI 16). Abgesehen von den drei Hauptbanden von BP sind auch die für die kovalente Funktionalisierung charakteristischen Peaks unter 300 cm^{-1} – hervorgehoben in Grau – deutlich zu erkennen. Beim Erwärmen nimmt die Intensität dieser Banden bei einer Temperatur über 160 °C ab, bis sie in Übereinstimmung mit der thermogravimetrisch-massenspektrometrischen (TG-MS-)Analyse bei 200 °C nahezu verschwinden lässt. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass auch die A_g^1 -, B_{2g} - und A_g^2 -Banden mit steigender Temperatur an absoluter Intensität abnehmen. Dies kann durch die thermische Instabilität von FL-BP erklärt werden.^[14]

Gegenüber anderen aktuellen Berichten über die neutrale kovalente Funktionalisierung von BP mit Diazoniumsalzen^[20] oder nukleophilen Molekülen,^[21] bei denen keine signifikante Veränderung der Raman-Spektren beobachtet wurde, deuten unsere Ergebnisse auf einen höheren Funktionalisierungsgrad hin. Wir haben ebenfalls die Funktionalisierung von BP mit Iodhexan ohne vorangegangene Interkalation mit Alkalimetallen bei genau den gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass bei der neutralen Reaktionsroute eine zusätzliche Exfolierung des BP in Lösung vor der eigentlichen Funktionalisierungsreaktion notwendig ist. Zusätzlich wurden verschiedene Reaktionstemperaturen und Lösungsmittel (THF und NMP (*N*-Methyl-2-pyrrolidon)) sowie inerte ebenso wie gewöhnliche Umgebungsbedingungen untersucht (Abbildung SI 17). Die erhaltenen Raman-Spektren weisen keinerlei zusätzliche Schwingungsbanden außer den bereits erwähnten B_{3g} - und B_{1g} -Peaks bei 194 bzw. 230 cm^{-1} auf. Des Weiteren können bei der TG-MS-Analyse der Reaktion von BP mit Iodhexan über der neutralen Reaktionsweg keine charakteristischen Massenfragmente gefunden werden (Abbildung SI 18).

Außerdem wurden die Proben mittels Röntgenbeugung, wie bereits zuvor die methylierte Probe, analysiert. Gegenüber dem Produkt der Umsetzung mit Iodmethan weist BP eine höhere Ordnung auf, wenn es mit Iodhexan funktionalisiert ist. Genauer gesagt lässt sich die Struktur mit einer FL-Phase (wie bei methyliertem BP) und einer komprimierten Phase mit dreidimensionaler Ordnung beschreiben (Abbildung SI 12).

Wir haben außerdem Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen durchgeführt, um einen direkten Beleg für die Entstehung der P-C-Bindung zu erhalten. In Abbildung 3 (siehe Abbildung SI 19 für das zugehörige Übersichtsspektrum) ist die P2p-Region des reinen BP wie auch des kovalent modifizierten Analogons dargestellt. Das Spektrum besteht aus drei Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Dubletts (Energieunterschied je 0.78 eV), die reinem BP (P^0 ; schwarz), oxidiertem Phosphor (P^{P-O} ; rot) und kohlenstoffgebundenem Phosphor (P^{P-C} ; orange) zugeordnet werden. Das $P2p_{3/2}$ -Signal der P^0 -Spezies wurde dabei auf 130.1 eV gesetzt. Dieser Wert resultierte aus der Messung der reinen BP-Probe und stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von 130.06 eV für kristallinen BP überein.^[8] Für die Analyse der Proben wurde die chemische Verschiebung zwischen reinem und oxidiertem Phosphor auf 4.1 eV festgesetzt, gemäß den Ergebnissen der reinen Probe. Die zugehörige

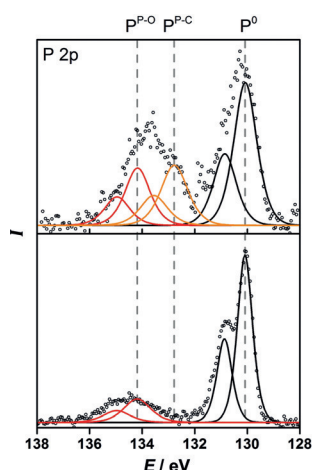


Abbildung 3. XP-Spektrum der mit Iodhexan kovalent funktionalisierten BP-Probe (oben) verglichen mit dem von reinem BP (unten). Dargestellt ist die P 2p-Region mit der $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Komponente des Dubletts, das um 0.78 eV verschoben ist; die Positionen der $2p_{3/2}$ -Niveaus sind durch vertikal gestrichelte Linien angezeigt. Die Angleichungen der P^0 -, P^{P-C} - und die oxidierten P^{P-O} -Spezies sind jeweils in Schwarz, Orange und Rot gezeigt.

Analyse offenbart für die mit Iodhexan funktionalisierte Probe eine kohlenstoffgebundene Spezies mit einer chemischen Verschiebung von +2.7 eV relativ zum P^0 -Signal. Dies liefert somit weitere experimentelle Hinweise auf die erfolgreiche kovalente Modifikation des BP-Gitters.

Wir testeten die Stabilität der erhaltenen funktionalisierten Proben in Umgebungsatmosphäre an Sauerstoff, indem wir Raster-Raman-Mikroskopie (SRM)-Messungen direkt nach dem Funktionalisierungsprozess sowie 15 Tage später durchführten. Das Ergebnis zeigt die typische exponentielle Abnahme der Intensität der Raman-Banden während der Zersetzung von BP (Abbildung SI 20).

Zudem ermittelten wir den Einfluss von Wasser auf den Funktionalisierungsprozess mithilfe von XPS. Dafür wurde die funktionalisierte Probe im letzten Schritt des Aufarbeitungsprozesses mit einer wässrigen Lösung gewaschen. Die Intensität des Spin-Orbit-Dubletts, das der Bildung der P-C-Bindung zugeordnet werden kann, nimmt drastisch ab (Abbildung SI 21), wobei keine durch Kalium oder Iod hervorgerufenen Peaks mehr gefunden werden konnten (Daten nicht gezeigt); Grund ist die hohe Löslichkeit dieser Ionen in Wasser. Diese Resultate lassen eine wasservermittelte Defunktionalisierung des BP-Gitters vermuten.

Im letzten Schritt führten wir eine quantitative Magic-Angle-Spinning- ^{31}P -Feststoff-Kernspinresonanz-Messung (^{31}P -MAS-NMR) durch, um einen eindeutigen Beweis für die Entstehung der kovalenten Bindung zu erhalten. In Abbildung 4a ist zunächst das Spektrum von interkaliertem KP_6 abgebildet. Neben dem erwarteten Signal bei 18.2 ppm für BP ist deutlich ein weiteres Signal bei -117 ppm zu erkennen, das den axial koordinierten P-Atomen mit einer negativen Ladung zugeordnet werden kann und ca. 7% aller P-Atome ausmacht.^[33] Diese hochfrequent verschobenen P-Atome stimmen gut mit der Vermutung überein, dass vereinzelte P-Atome aus dem 2D-Gerüst herausgedrückt werden, nachdem

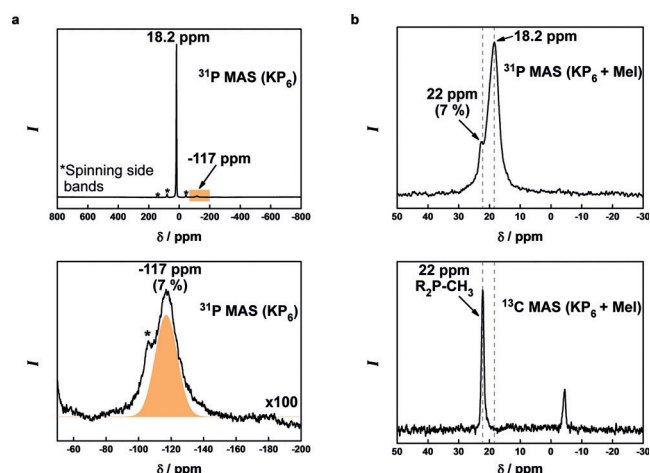


Abbildung 4. a) ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von interkaliertem BP (KP_6): Erkennbar sind das Signal für reines BP bei 18.2 ppm sowie ein Signal bei -117 ppm, das axial koordinierten, negativ geladenen P-Atomen zugeordnet werden kann. b) Oben: Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Iodmethan-funktionalisiertem BP zeigt ein neues Signal bei 22 ppm, das die Präsenz von P-CH_3 -Spezies belegt. Unten: Das zugehörige ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum – gemessen im ^1H - ^{31}P -Kreuzpolarisationsmodus – zeigt das Verschwinden des ursprünglichen BP-Signals bei 18.2 ppm und das beständige Signal bei 22 ppm, das die Bildung der kovalenten P-CH_3 -Bindung belegt.

sie die Elektronendichte des Kaliums in der BPIC-Struktur erhalten haben (Abbildung SI 3). Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der methylierten BP-Probe zeigt hingegen das komplette Verschwinden der negativ geladenen P-Atome, aber dafür ein neues Signal bei 22 ppm. Dies ist ein Wert, der sehr genau der Erwartung einer P-CH_3 - anstatt einer P^+-CH_3 -Bindung entspricht. Durch Integration nach Dekonvolution kann auch dieses Signal ca. 7% aller P-Atome zugeordnet werden (Abbildung 4b). Des Weiteren wird die Entstehung einer neuen P-CH_3 -Bindung (und nicht die entsprechende Phosphonium-Spezies) auch durch ^{13}C -MAS-NMR belegt. Um jegliche Zweifel zu beseitigen, wurde das Spektrum im ^1H - ^{31}P -Kreuzpolarisationsmodus aufgenommen, sodass nur P-Atome mit H-Atomen im Abstand von einer oder zwei Atombindungen detektiert werden (Abbildung 4b). Das zugehörige Spektrum zeigt, dass das Signal bei 22 ppm beständig ist, wobei das ursprüngliche Phosphorsignal bei 18.2 ppm vollständig verschwindet, was die Bildung der P-CH_3 -Bindung unterstreicht.

Diese NMR-Daten lassen darauf schließen, dass die 7% der lokalisierten, negativ geladenen P-Atome der Interkalationsverbindung KP_6 quantitativ in einer Substitutionsreaktion mit Iodmethan umgesetzt werden, wobei neue kovalente P-CH_3 -Bindungen sowie KI entstehen. Dies steht im Gegensatz zur neutralen Reaktionsroute (Abbildung SI 22). Gegenüber alkylfunktionalisiertem Graphen liefert die hier beschriebene Methode bessere Werte für den Funktionalisierungsgrad und ähnliche Werte bezogen auf die Löslichkeit in *o*-DCB (*ortho*-Dichlorbenzol), wodurch eine bessere Prozessierbarkeit gewährleistet wird (Abbildung SI 23).^[30]

Zusammenfassend resultiert die reduktive kovalente Funktionalisierung von BP mit Alkylhalogeniden unter Ver-

wendung von Interkalationsverbindungen in einem bemerkenswert hohen Funktionalisierungsgrad, wobei ein Brechen von P-P-Bindungen auftritt (Schema 2). Diese Ergebnisse ebnen neue Wege zur gezielten Modifizierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von BP und die Entwicklung neuer Hybridmaterialien.

Danksagung

A.H. und G.A. danken dem ERC (ERC Advanced Grant 742145 B-PhosphoChem für A.H. und ERC Starting Grant 2D-PnictoChem 804110 für G.A.) für Unterstützung. Die Forschung wurde teilweise aus dem European Union Seventh Framework Programme im Rahmen der Fördervereinbarung No. 604391 Graphene Flagship finanziert. G.A. hat durch das Postdoctoral Junior Leader Fellowship Programme der „la Caixa“ Banking Foundation (LCF/BQ/PI18/11630018) finanzielle Unterstützung erhalten. G.A. dankt der DFG (FLAG-ERA AB694/2-1), der Generalitat Valenciana (SEJ1/2018/034 grant) und der FAU (Emerging Talents Initiative grant #WS16-17_Nat_04) für Unterstützung. A.H. und A.G. danken dem SFB 953 „Synthetic Carbon Allotropes“, finanziert von der DFG, für die Unterstützung sowie dem Cluster of Excellence „Engineering of Advanced Materials“. A.G. dankt dem Forschungsnetzwerk „Solar Technologies go Hybrid“ des Freistaates Bayern. A.M. dankt der AvH-Stiftung für das Forschungsstipendium als Postdoc. Diese Arbeit wurde unterstützt von der MINECO (Spanien) durch die Excellence Unit María de Maeztu (MDM-2015-0538) und vom Projekt CTQ2017-86735-P.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Kovalente Funktionalisierung ·

³¹P-NMR-Spektroskopie · Raman-Spektroskopie · Reduktive Route · Schwarzer Phosphor

- [1] J. D. Wood, S. A. Wells, D. Jariwala, K.-S. Chen, E. Cho, V. K. Sangwan, X. Liu, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6964–6970.
- [2] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. V. Alvarez, et al., *2D Mater.* **2014**, *1*, 025001.
- [3] M. Buscema, D. J. Groenendijk, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, A. Castellanos-Gomez, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4651.
- [4] J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang, W. Ji, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4475.
- [5] F. Xia, H. Wang, Y. Jia, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4458.
- [6] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 372–377.
- [7] L. Li, F. Yang, G. J. Ye, Z. Zhang, Z. Zhu, W. Lou, X. Zhou, L. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 593–597.
- [8] L. Li, J. Kim, C. Jin, G. J. Ye, D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, Z. Shi, L. Chen, Z. Zhang, F. Yang, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 21–25.
- [9] B. G. Márkus, F. Simon, K. Nagy, T. Fehér, S. Wild, G. Abellán, J. C. Chacón-Torres, A. Hirsch, F. Hauke, *Phys. Status Solidi B* **2017**, *254*, 1700232.
- [10] A. Favron, E. Gaufrès, F. Fossard, A.-L. Phaneuf-L'Heureux, N. Y.-W. Tang, P. L. Lévesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur, R. Martel, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 826–832.
- [11] A. Hirsch, F. Hauke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4338–4354; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4421–4437.
- [12] R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8052–8072; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8164–8185.
- [13] G. Abellán, S. Wild, V. Lloret, N. Scheuschner, R. Gillen, U. Mundloch, J. Maultzsch, M. Varela, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10432–10440.
- [14] G. Abellán, V. Lloret, U. Mundloch, M. Marcia, C. Neiss, A. Görling, M. Varela, F. Hauke, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14557–14562; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14777–14782.
- [15] Y. Zhao, Q. Zhou, Q. Li, X. Yao, J. Wang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603990.
- [16] V. V. Korolkov, I. G. Timokhin, R. Haubrichs, E. F. Smith, L. Yang, S. Yang, N. R. Champness, M. Schröder, P. H. Beton, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1385.
- [17] S. Walia, S. Balendhran, T. Ahmed, M. Singh, C. El-Badawi, M. D. Brennan, P. Weerathunge, M. N. Karim, F. Rahman, A. Russell et al., *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700152.
- [18] J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Spiecker, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 279–286.
- [19] D. Voiry, A. Goswami, R. Kappera, C. de C. C. e Silva, D. Kaplan, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, M. Chhowalla, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 45–49.
- [20] C. R. Ryder, J. D. Wood, S. A. Wells, Y. Yang, D. Jariwala, T. J. Marks, G. C. Schatz, M. C. Hersam, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 597–602.
- [21] Z. Sofer, J. Luxa, D. Bouša, D. Sedmidubský, P. Lazar, T. Hartman, H. Hardtdegen, M. Pumera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9891–9896; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10023–10028.
- [22] Y. Cao, X. Tian, J. Gu, B. Liu, B. Zhang, S. Song, F. Fan, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4543–4548; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4633–4638.
- [23] M. van Druenen, F. Davitt, T. Collins, C. Glynn, C. O'Dwyer, J. D. Holmes, G. Collins, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4667–4674.
- [24] H. Hu, H. Gao, L. Gao, F. Li, N. Xu, X. Long, Y. Hu, J. Jin, J. Ma, *Nanoscale* **2018**, *10*, 5834–5839.
- [25] S. Chakraborty, J. Chattopadhyay, W. Guo, W. E. Billups, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4486–4488; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4570–4572.
- [26] P. Vecera, J. Holzwarth, K. F. Edelthalhammer, U. Mundloch, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12411.
- [27] P. Vecera, J. C. Chacón-Torres, T. Pichler, S. Reich, H. R. Soni, A. Görling, K. Edelthalhammer, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15192.
- [28] G. Abellán, C. Neiss, V. Lloret, S. Wild, J. C. Chacón-Torres, K. Werbach, F. Fedi, H. Shiozawa, A. Görling, H. Peterlik et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15267–15273; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15469–15475.
- [29] L. Seidl, N. Bucher, E. Chu, S. Hartung, S. Martens, O. Schneider, U. Stimming, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1631–1642.
- [30] G. Abellán, M. Schirowski, K. F. Edelthalhammer, M. Fickert, K. Werbach, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5175–5182.

- [31] H. B. Ribeiro, C. E. P. Villegas, D. A. Bahamon, D. Muraca, A. H. C. Neto, E. A. T. de Souza, A. R. Rocha, M. A. Pimenta, C. J. S. de Matos, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12191.
- [32] X.-P. Kong, X. Shen, J. Jang, X. Gao, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 947–953.
- [33] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, Springer Science & Business Media, Berlin, **2008**.